

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-014882

(43) Date of publication of application : 23.01.1991

(51) Int.Cl. C09D165/00
 C23C 18/31
 // (C09D165/00
 C09D123:00
 C09D145:00
 C09D147:00
 C09D149:00)

(21) Application number : 02-007927 (71) Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22) Date of filing : 17.01.1990 (72) Inventor : YAMAMOTO YOZO

(30) Priority

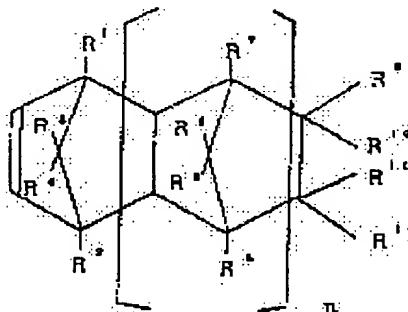
Priority number : 64 56291 Priority date : 10.03.1989 Priority country : JP

(54) PLATING COMPOSITION AND PLATED OBJECT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition which gives a plated object excellent in resistances to chemicals, boiling water, aging and impact by using a specified cyclic olefin resin and a specified flexible polymer each in a specified amount as constituents.

CONSTITUTION: The subject composition consists of 100 pts.wt. cyclic olefin resin (A) selected from a (hydrogenated) ring-opening (co)polymer of a cyclic olefin of the formula (wherein (n) is 0 or above; R₁ to R₁₂ are each H, halogen or hydrocarbon group, R₉ to R₁₂ may be combined together to form a monocyclic or polycyclic group, and R₉ with R₁₀, and R₁₁ with R₁₂ respectively may form an alkylidene group) and its adduct with ethylene; and 5-100 pts.wt. of at least one flexible polymer (B) selected from a cyclic olefin random copolymer consisting of ethylene component units, other α -olefin component units, and units of a cyclic olefin component of the formula and having specified physical properties, a specified noncrystalline or lowly crystalline α -olefin copolymer, a specified α -olefin/diene copolymer, a specified (hydrogenated) aromatic vinyl hydrocarbon/conjugated diene random or block copolymer, and a flexible isobutylene (conjugated diene) (co) polymer.



LEGAL STATUS

⑫ 公開特許公報(A)

平3-14882

⑬ Int. Cl.³
 C 09 D 165/00
 C 23 C 18/31
 //C 09 D 165/00
 123:00
 145:00
 147:00
 149:00

識別記号 PKT 庁内整理番号
 8215-4J
 6686-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全20頁)

⑮ 発明の名称 メッキ用組成物およびメッキ物

⑯ 特願 平2-7927

⑰ 出願 平2(1990)1月17日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)3月10日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-56291

⑱ 発明者 山本 陽造 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 出願人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳ 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

メッキ用組成物およびメッキ物

2. 特許請求の範囲

(1) 次式【1】で表される環状オレフィンの開環共重合体、閉環共重合体、該重合体および共重合体の水素添加物、ならびに次式【1】で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合体よりもなる群から選ばれる環状オレフィン系樹脂と、該環状オレフィン系樹脂100重量部に対して、5~100重量部の軟質重合体とからなり、
かつ該軟質重合体が

(1) エチレン成分単位と、エチレン以外の。
-オレフィン成分単位と、次式【1】で表される環状オレフィン成分単位とからなり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度【η】が0.01~1.0dl/g、ガラス転移温度Tgが0℃以下である
環状オレフィン系ランダム共重合体。

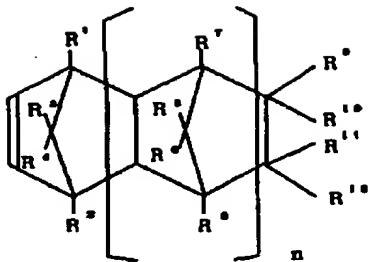
(2) 少なくとも2種の。-オレフィンから形

成されるガラス転移温度Tgが0℃以下の非晶性ないし低結晶性の。-オレフィン系共重合体。

(iii) 少なくとも2種の。-オレフィンと、少なくとも1種の非共役ジエンとから形成されるガラス転移温度Tgが0℃以下である。-オレフィン・ジエン系共重合体。

(iv) ガラス転移温度Tgが0℃以下である芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダム若しくはブロック共重合体、又はその水素化物および、

(v) イソブチレンまたはイソブチレンと共にジエンとからなる軟質重合体または共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の樹脂であることを特徴とするメッキ用組成物。



... [1]

[上記式 [1]において、nは、0もしくは正の整数であり、R¹～R¹²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し。

R¹～R¹²は、互いに結合して單環または多環の基を形成していてもよく、かつ該單環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、R⁶とR¹¹とで、またはR¹¹とR¹²とでアルキリデン基を形成していてもよい]。

(2) 請求項第1項記載のメッキ用組成物からなる樹脂成形体の少なくとも一部に金属メッ

キ層を有することを特徴とするメッキ物。

このような環状オレフィン系樹脂からなる成形体の表面に金属メッキ層を設けることにより、耐熱性、耐熱老化性および耐薬品性等に優れると共に、表面が金属光沢を有し、さらには電磁波シールド性等の特性に優れた成形体を得ることができる。

ところが、このような環状オレフィン系重合体に、実際に金属メッキを施してみると、環状オレフィン系樹脂から形成された成形体には、簡単にはできないことがある。

発明の目的

本発明は、環状オレフィン系重合体を樹脂成分とするメッキ可能な樹脂組成物を提供することを目的としている。

本発明の他の目的は、上記樹脂組成物を含む樹脂から形成される成形体の表面に金属がメッキ層が形成された、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐沸水性および耐衝撃性に優れたメッキ物を提供することにある。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明はメッキ用組成物およびメッキ物に関するものであり、より詳細には、耐熱性、耐薬品性、耐沸水性、耐熱老化性および耐衝撃性に優れたメッキ物を形成することができる樹脂組成物およびこの樹脂組成物から形成される金属メッキ物に関する。

発明の技術的背景

樹脂成形品には、装飾用として金属光沢を出すため、あるいは電磁波等をシールドするために、その表面に金属メッキが施されることがある。樹脂成形体表面に金属をメッキする方法としては、化学メッキ法、電導性ペイント法、蒸着法および気相法等が知られている。

ところで、本願出願人は、耐熱性、耐熱老化性および耐薬品性等に優れた樹脂として環状オレフィン系樹脂について既に出願している（例えば、特開昭60-26024号、同60-16870

発明の概要

本発明に係るメッキ用組成物は、次式 [1] で表される環状オレフィンの開環重合体、開環共重合体、該重合体および共重合体の水素添加物、ならびに次式 [1] で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合体よりなる群から選ばれる環状オレフィン系樹脂（[A] 成分）と、該環状オレフィン系樹脂100重量部に対して、5～100重量部の軟質重合体（[B] 成分）とからなり、かつこの[B] 成分である該軟質重合体が

(1) エチレン成分単位と、エチレン以外のα-オレフィン成分単位と、次式 [1] で表される環状オレフィン成分単位とからなり、135℃のデカリニン中で測定した極限粘度[η]が0.01～1.0dl/g、ガラス転移温度T_gが0℃以下である環状オレフィン系ランダム共重合体。

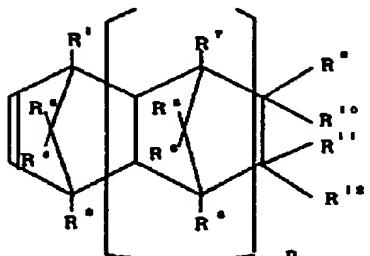
(ii) 少なくとも2種のα-オレフィンから形成されるガラス転移温度T_gが0℃以下の非晶性ないし低結晶性のα-オレフィン系共重合体。

(iii) 少なくとも2種のα-オレフィンと、

少なくとも1種の非共役ジエンとから形成されるガラス転移温度T_gが0℃以下であるオーオレフィン・ジエン系共重合体。

(iv) ガラス転移温度T_gが0℃以下である芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエンランダム若しくはブロック共重合体、又はその水素化物および、

(v) イソブチレンまたはイソブチレンと共にジエンとからなる軟質重合体または共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の樹脂であることを特徴としている。



... [1]

提供できる。

本発明のメッキ層としての金属層は、化学メッキ法、電導性ペイント法、蒸着法あるいは気相法等によってメッキ用組成物の表面に形成されるものである。

ところが、このような金属層は、例えば後述する比較例に示されるように、環状オレフィン系樹脂を単独で用いた場合には、形成された成形体の表面に良好にメッキ層を形成することができない。

そこで、本発明者は、[A]成分である環状オレフィン系樹脂に、[B]成分として特定の軟質重合体を特定量配合することにより、金属との密着性が向上することを見いだした。従って、本発明のメッキ用組成物は、[A]成分である環状オレフィン系樹脂に、(i)～(v)の[B]成分が配合される。この[B]成分を、[A]成分100重量部に対して5～100重量部の量で配合することによって、メッキ用組成物は著しく金属層との密着性が高められ均一な金属層がその表面に形成され、衝撃強度も向上する。

上記式【1】において、Rは、0もしくは正の整数であり、R¹～R¹²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し。

R¹～R¹²は、互いに結合して單環または多環の基を形成していてもよく、かつ該單環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、R¹とR¹⁰とで、またはR¹¹とR¹²とでアルキリデン基を形成していてもよい。

さらに本発明に係るメッキ物は、上記のようなメッキ用組成物から形成された樹脂成形体の表面の少なくとも一部に金属メッキ層を有することを特徴としている。

本発明は、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性および耐沸水性に優れた環状オレフィン系重合体に、特定の軟質重合体を配合することにより、この樹脂とメッキ金属との密着性が極めて良好となるという見知に基づいてなされたものである。そして、本発明で提供される組成物を用いることにより、最近の用途の多様化に充分対応できるメッキ物が

なれば、メッキ用組成物から形成される成形体は表面の機械的処理、化学腐食処理、感受性化および活性化処理等の物理的および化学的処理が施されていてもよい。

本発明の[A]成分は、メッキ用組成物の耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐沸水性を高めるので、前述の樹脂の機械的処理および化学腐食処理、感受性化および活性化処理等に、組成物は過度の腐蝕等を起こす成がなく容易に処理することができる。また、メッキ層の金属には、工業的素材となり得る鋼、錫、ニッケル等に限らず、金等の装飾用となるものも挙げられる。

発明の具体的な説明

次に本発明のメッキ用組成物およびメッキ物について具体的に説明する。

【環状オレフィン成分】

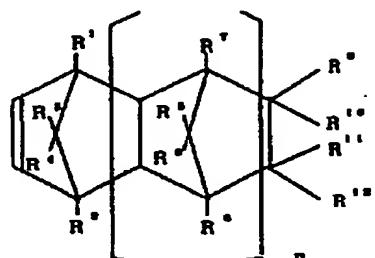
本発明に係るメッキ用組成物は、環状オレフィン系樹脂と軟質重合体とから形成されている。

環状オレフィン系樹脂は、式【1】で表される環状オレフィンを開環重合してなる重合体、共重

合体およびその水素添加物

ならびに

下記式〔1〕で表される環状オレフィンとエチレンとを付加重合させることにより形成される共重合体からなる樹脂のうちから選択される。

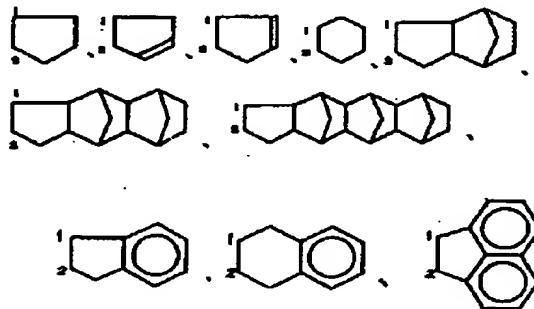


...[1]

ただし、上記式〔1〕において、 n は0もしくは正の整数であり、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基よりなる群から選ばれる基もしくは原子を表わす。さらに、 $R^1 \sim R^{14}$ は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、この環が環構造を

有していてもよい。さらにこの單環または多環の基が二重結合を有していてもよい。また、これらの環が組み合わされた基であってもよい。

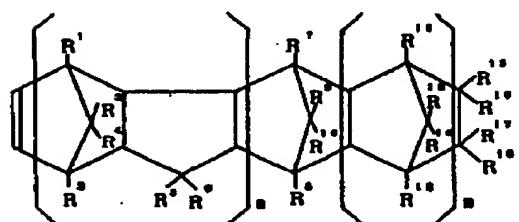
すなわち、上記 $R^1 \sim R^{14}$ が共同して、例えば以下に記載するような多環あるいは単環の基を形成していてもよい。



なお、上記式において、1および2を賦した炭素原子は、式〔1〕において、 $R^1 \sim R^{14}$ で表される基が結合している脂環構造の炭素原子を表す。さらに、これらの基はメチル基等の置換基を有していてもよい。

さらに、 R^9 と R^{10} とで、あるいは R^{11} と R^{12} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。さらに、 $R^1 \sim R^{14}$ にエステル基などが入ってもかまわない。

このような環状オレフィンの内、好ましい例としては、たとえば次式〔2〕で示される環状オレフィンを挙げることができる。



...[2]

ただし、上記式〔2〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、

$R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。

さらに、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよい。

また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。

また、脂環構造を有するオレフィン重合体は、たとえば式〔1〕、あるいは好ましくは式〔2〕を単独あるいは共存下に下記式で示すように開環重合させることにより得られる開環重合体あるいは開環共重合体であってもよい。さらに、本発明においては、上記のような開環重合体あるいは開環共重合体中に存在する二重結合の少なくとも一部を水素化することによって得られる水添物をも使用することができる。

上記式〔1〕、あるいは好ましくは式〔2〕で表わされる環状オレフィンは、シクロペンタジエン類と対応するオレフィン類、あるいは環状オレフィン類とをディールス・アルダー反応により結合させることにより容易に製造することができる。

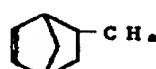
本発明において使用される上記式 [i] で表わされる環状オレフィンとしては、具体的には、
 ピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン誘導体
 テトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン誘導体
 ヘキサシクロ [6, 6, 1, 1²⁻³, 1⁴⁻⁵, 0²⁻⁷, 0⁸⁻¹¹] -4-ヘプタデセン誘導体
 オクタシクロ [8, 8, 0, 1²⁻³, 1⁴⁻⁵, 1⁶⁻⁷, 1⁸⁻⁹, 0²⁻¹¹] -5-ドコセン誘導体
 ベンタシクロ [6, 6, 1, 1²⁻³, 0²⁻⁷, 0⁸⁻¹⁴] -4-ヘキサデセン誘導体
 ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体
 ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体
 トリシクロ [4, 3, 0, 1²⁻³] -3-デセン誘導体
 トリシクロ [4, 3, 0, 1²⁻³] -3-ウンデセン誘導体
 ベンタシクロ [6, 5, 1, 1²⁻³, 0²⁻⁷, 0⁸⁻¹³] -4-ベンタデセン誘導体
 ベンタシクロベンタアカジエン誘導体
 ベンタシクロ [4, 7, 0, 1²⁻³, 0²⁻¹³, 1⁶⁻¹⁰] -3-ベンタデセン誘導体

ベンタシクロ [7, 8, 0, 1²⁻³, 0²⁻⁷, 1⁸⁻¹⁷, 0¹⁻¹⁰] -1²⁻¹¹-4-エイコセン誘導体
 および
 ノナシクロ [9, 10, 1, 1, 4, 7, 0²⁻³, 0²⁻¹⁴, 0¹⁻²⁻¹¹, 1²⁻⁸, 0¹⁻⁴⁻¹⁰, 1¹⁻⁹⁻¹⁰] -5-ベンタコセン誘導体を挙げることができる。

以下にこのような化合物の具体的な例を示す。



ピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



6-メチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



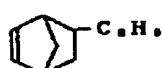
5, 6-ジメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



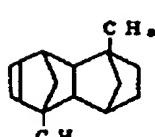
1-メチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



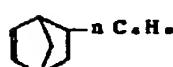
テトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



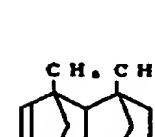
6-エチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



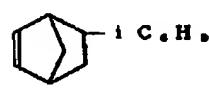
5, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



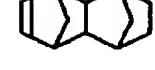
6-n-ブチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



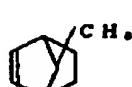
2, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



6-イソブチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



11, 12-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



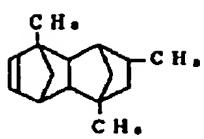
7-メチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



11, 12-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻³, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン

などのようなピシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン誘導体:

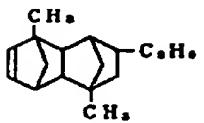
特開平3-14882(6)



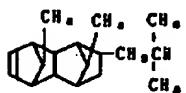
2,7,9-トリメチルテ
トラシクロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセン



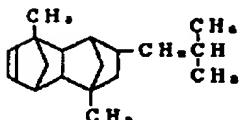
9-エチル-11,12-ジメ
チルテトラシクロ[4.4.
0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデ
セン



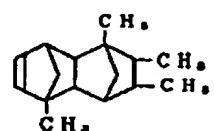
9-エチル-2,7-ジメチ
ルテトラシクロ[4.4.0.
1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセ
ン



9-イソブチル-11,12-ジ
メチルテトラシクロ[4.4.0.
1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセ
ン



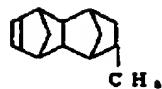
9-イソブチル-2,7-ジ
メチルテトラシクロ[4.4.0.
1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセ
ン



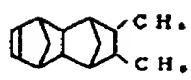
5,8,9,10-テトラメチ
ルテトラシクロ[4.4.0.
1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセ
ン



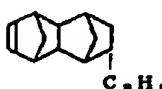
9,11,12-トリメチル
テトラシクロ[4.4.0.
1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]-3-ドデセ
ン



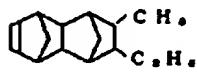
8-メチルテトラシク
ロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



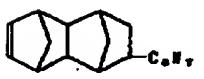
8,9-ジメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



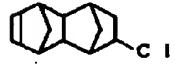
8-エチルテトラシク
ロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



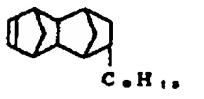
8-メチル-8-エチルテ
ラシクロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



8-プロピルテトラシ
クロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



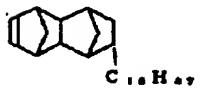
8-ヘキシルテトラシ
クロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



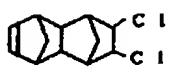
8-ヘキシルテトラシ
クロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



8-フルオロテトラシ
クロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン

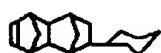


8-ステアリルテトラ
シクロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン



8,9-ジフルオロテトラ
シクロ[4.4.0.1²⁻⁸,1⁷⁻¹⁰]
-3-ドデセン

特開平3-14882 (7)



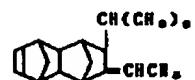
8-シクロヘキシルテ
ラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵,
1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



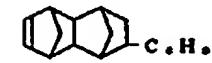
8-エチリデン-9-エチ
ルテラシクロ [4, 4, 0,
, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセ
ン



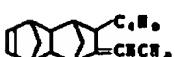
8-イソブチルテトラ
シクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



8-エチリデン-9-イソ
プロピルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



8-ブチルテトラシク
ロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



8-エチリデン-9-ブチ
ルテラシクロ [4, 4, 0,
, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセ
ン



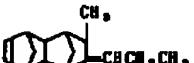
8-エチリデン-9-ヘキ
ルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



8-n-ブロピリデン-9
-エチルテラシクロ [4, 4, 0,
, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



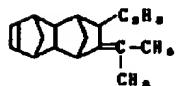
8-エチリデン-9-オク
ルテラシクロ [4, 4, 0,
, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセ
ン



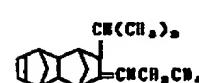
8-n-ブロピリデン-9
-メチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



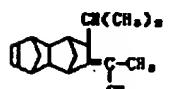
8-n-ブロピリデン-9
-エチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



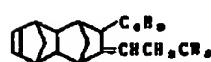
8-イソブロピリデン-9
-エチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



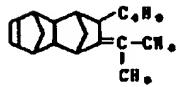
8-n-ブロピリデン-9
-イソブロピルテラシ
クロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



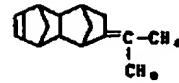
8-イソブロピリデン-9
-イソブロピルテラシ
クロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



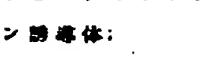
8-n-ブロピリデン-9
-ブチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン



8-イソブロピリデン-9
-ブチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン

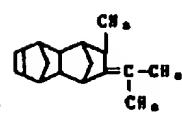


8-イソブロピリデン-9
-ヘキルテラシクロ [4, 4, 0,
, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン



などのテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセ
ン誘導体:

(以下余白)

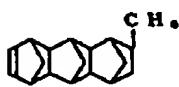


8-イソブロピリデン-9
-メチルテラシクロ [4, 4, 0, 1²⁻⁵, 1⁷⁻¹⁰] -3-
-ドデセン

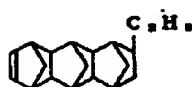
特開平3-14882 (8)



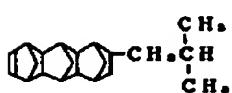
ヘキサシクロ [6, 6, 1
, 1² - 6, 1¹ - 6, 0² - 7, 0³
- 14] - 4 - ヘプタデセン



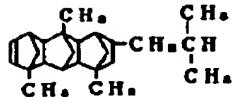
12 - メチルヘキサシク
ロ [6, 6, 1, 1² - 6, 1¹ - 6,
0² - 7, 0³ - 14] - 4 - ヘプタ
デセン



12 - エチルヘキサシク
ロ [6, 6, 1, 1² - 6, 1¹ - 6,
0² - 7, 0³ - 14] - 4 - ヘプタ
デセン

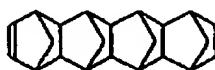


12 - イソブチルヘキサシ
クロ [6, 6, 1, 1² - 6, 1¹ - 6,
1¹ - 13, 0² - 7, 0³ - 14] - 4 -
ヘプタデセン

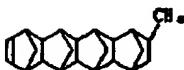


1, 6, 10 - トリメチル -
12 - イソブチルヘキサシ
クロ [6, 6, 1, 1² - 6, 1¹ -
13, 0² - 7, 0³ - 14] - 4 - ヘプ
タデセン

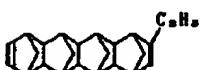
などのヘキサシクロ [6, 6, 1, 1² - 6, 1¹ - 6, 0² - 7, 0³
- 14] - 4 - ヘプタデセン誘導体:



オクタシクロ [8, 8, 0
, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1¹ - 10, 1¹
- 13, 0² - 8, 0³ - 17] - 5 -
ドコセン



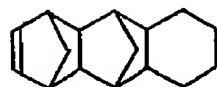
15 - メチルオクタシク
ロ [8, 8, 0, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1
- 11 - 13, 0³ - 8, 0⁴ - 9,
0⁵ - 17] - 5 - ドコセン



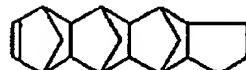
15 - エチルオクタシク
ロ [8, 8, 0, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1
- 11 - 13, 0³ - 8, 0⁴ - 9,
0⁵ - 17] - 5 - ドコセン

などのオクタシクロ [8, 8, 0, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1¹ - 13, 1¹
- 17] - 5 - ドコセン

9, 10, 0² - 8, 0³ - 17] - 5 - ドコセン誘導体:



ペンタシクロ [6, 6, 1
, 1² - 6, 0² - 7, 0³ - 14] - 4 -
ヘキサデセン



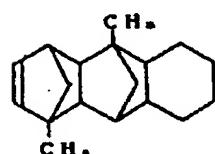
ヘプタシクロ [8, 7, 0
, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1¹ - 17, 0³
- 8, 0¹ - 14] - 5 - イコセン



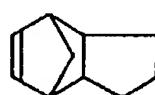
1, 9 -ジメチルペンタ
シクロ [6, 6, 1, 1² - 6, 0²
- 7, 0³ - 14] - 4 - ヘキサデ
セン



ヘプタシクロ [8, 7, 0
, 1² - 6, 1⁴ - 7, 1¹ - 19, 0³
- 8, 0¹ - 14] - 5 - ヘンエイ
コセン



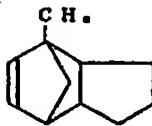
1, 6 -ジメチルペンタ
シクロ [6, 6, 1, 1² - 6, 0²
- 7, 0³ - 14] - 4 - ヘキサデ
セン



トリシクロ [4, 3, 0, 1
- 8] - 8 - デセン

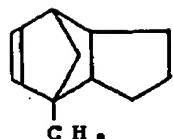


15, 16 -ジメチルペ
ンタシクロ [6, 6, 1, 1² - 6,
0² - 7, 0³ - 14] - 4 - ヘキサ
デセン

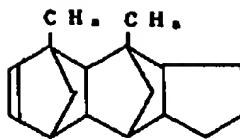


2 - メチルトリシクロ
[4, 3, 0, 1² - 8] - 8 - デセン

など他のペンタシクロ [6, 6, 1, 1² - 6, 0² - 7, 0³ - 14] - 4 -
ヘキサデセン誘導体:

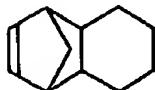


5-メチル-トリシクロ
[4.3.0.1²⁻⁴]-3-アセン

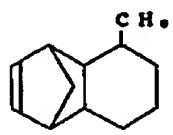


1,3-ジメチルペンタ
シクロ[6.5.1.1²⁻⁶.0²⁻⁴]-4-ペンタデ
セン

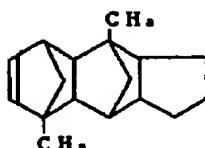
などのトリシクロ[4.3.0.1²⁻⁴]-3-アセン誘導体:



トリシクロ[4.3.0.1²⁻⁴]-3-ウンデセン

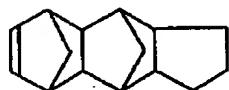


10-メチル-トリシク
ロ[4.3.0.1²⁻⁴]-3-ウン
デセン



1,6-ジメチルペンタ
シクロ[6.5.1.1²⁻⁶.0²⁻⁴]-4-ペンタデ
セン

などのトリシクロ[4.4.0.1²⁻⁴]-3-ウンデセン誘導
体:



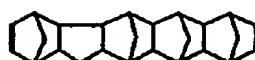
ペンタシクロ[6.5.1
.1²⁻⁴.0²⁻⁷.0²⁻¹²]-4-
ペンタデセン



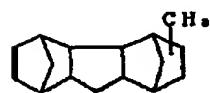
14,15-ジメチルペン
タシクロ[6.5.1.1²⁻⁶.
0²⁻⁷.0²⁻¹²]-4-ペンタ
デセン



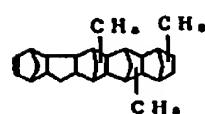
ペンタシクロ[4.7.
.1²⁻⁴.0²⁻¹².1⁶⁻¹²]
-3-ペンタデセン



ノナシクロ[9.10.1
.1⁴⁻⁷.0²⁻⁸.0²⁻¹⁰.0²⁻⁹
.0²⁻¹¹.1²⁻¹².0²⁻¹³.0²⁻¹⁴.1
-15]-5-ペンタコセン

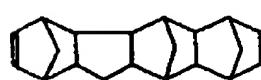


メチル置換ペンタシ
クロ[4.7.0.1²⁻⁴.0²⁻¹².1
-12]-3-ペンタデ
セン

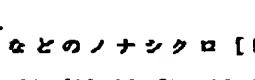


トリメチル置換ノナ
シクロ[9.10.1.1⁴⁻⁷.
0²⁻⁸.0²⁻¹⁰.0²⁻¹¹.1
-12.0²⁻¹³.0²⁻¹⁴.1
-15]-5-ペンタコセン

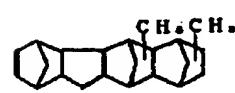
などのペンタシクロ[4.7.0.1²⁻⁴.0²⁻¹².1⁶⁻¹²]
-3-ペンタデセン誘導体:



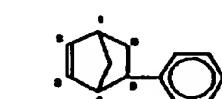
ヘプタシクロ[7.8.
.0²⁻⁴.0²⁻¹².1⁶⁻¹².0
-12.1¹⁰⁻¹²]-4-エイ
コセン



などのノナシクロ[9.10.1.1⁴⁻⁷.0²⁻⁸.0²⁻¹⁰.0²⁻⁹
.0²⁻¹¹.1²⁻¹².0²⁻¹³.0²⁻¹⁴.1
-15]-5-ペンタコセン誘導
体を挙げることができる。

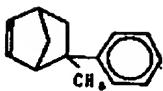
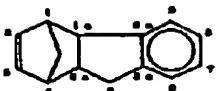
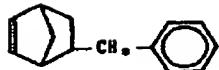
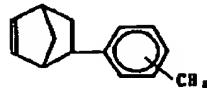
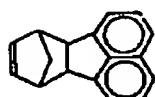
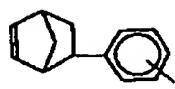
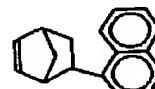
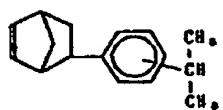
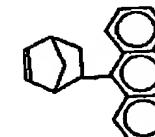


ジメチル置換ヘプタ
シクロ[7.8.0.1²⁻⁴.0
-12.1⁶⁻¹².0²⁻¹².1
-12]-4-エイコセン



5-フェニル-ビシクロ[2.2
.1]ヘプト-2-エン

などのヘプタシクロ[7.8.0.1²⁻⁴.0²⁻⁷.1⁶⁻¹².0
-12.1¹⁰⁻¹²]-4-エイコセン誘導体:

5-メチル-5-フェニル-ビシ
クロ [2.2.1]ヘプト-2-エン1,4-メタノ-1,1a,4,4a-テ
トラヒドロフルオレン5-ベンジル-ビシクロ [2.2
.1]ヘプト-2-エン1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,
10a-ヘキサヒドロアントラ
セン5-トリル-ビシクロ [2.2.1
.1]ヘプト-2-エンシクロペンタジエン-アセ
ナフチレン付加物5-(エチルフェニル)-ビシ
クロ [2.2.1]ヘプト-2-エン5-(α -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(イソプロピルフェニル
)-ビシクロ [2.2.1]ヘプト
-2-エン5-(アセトラセニル)-ビシ
クロ [2.2.1]ヘプト-2-エン

を挙げることができる。

式〔1〕で表される多環式環状オレフィンとして具体的には、上記の化合物、あるいは1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンの他に2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロム-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,

3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-n-ブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのオクタヒドロナフタレン類などを例示することができる。

〔環状オレフィン系重合体：〔A〕成分〕

本発明におけるマッキ用組成物に使用される環状オレフィン系重合体としては、

(1) 前記式〔1〕で表される環状オレフィンの開環重合体もしくは開環共重合体またはその水溶添加物と、

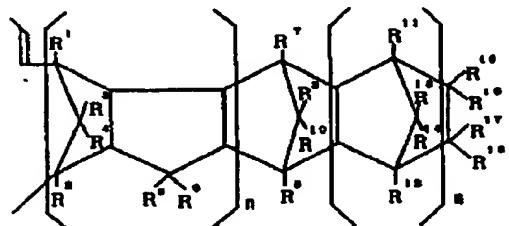
(2) 前記式〔1〕で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合により得られる共重合体を挙げることができる。

〔1〕環状オレフィン開環重合体およびその水溶添加物

環状オレフィン開環重合体は、前記式〔1〕、好ましくは〔1〕で表される環状オレフィンをそれ自体公知の方法で開環重合させたものであり、

単独重合または共重合させたものである。たとえば、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフクレン類同士を共重合させたもの、または前記のノルボルネン（ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン）とを共重合させたものでもよい。

上記のような環状オレフィンの閉環重合体あるいは閉環共重合体において、例えば式【Ⅲ】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、次式【Ⅳ】で表される構造を有しているものと考えられる。

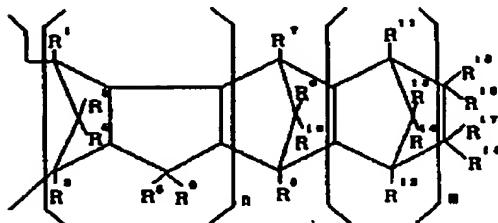


... [Ⅲ]

また、上記閉環重合体はそれ自体公知の方法で容易に残留している二重結合を水素添加すること

ができる、水素添加物はより熱安定性、耐候性が良好になる。

このような水添物において、例えば式【Ⅴ】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、例えば次式【Ⅵ】で表される構造を有しているものと考えられる。



... [Ⅵ]

上記式【Ⅲ】及び【Ⅵ】において、R¹～R⁵は式【Ⅰ】における意味と同じ意味である。

なお、環状オレフィンを開環重合させる場合、上記式【Ⅰ】、あるいは好ましくは式【Ⅲ】で表される環状オレフィンから形成される閉環（共）重合体の物性を損なわない範囲でこれ以外の環状

オレフィンを開環共重合させることができる。そのような環状オレフィンの例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

(2) 環状オレフィンとエチレンとの付加重合により得られる共重合体（環状オレフィン付加重合体と称することもある。）

環状オレフィン付加重合体において、エチレン成分/環状オレフィン成分（モル比）は通常10/90～90/10であり、好ましくは50/50～75/25である。エチレン系共重合体の製造は、エチレンと環状オレフィンとを炭化水素媒体中、炭化水素可溶性パナジウム化合物およびハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下で重合させて行う。このような重合方法はすでに公知であり、特開昭60-1

68708号公報等に提案されている。

また、環状オレフィン付加重合体において、重合体の性質を損なわない範囲で環状オレフィン成分とエチレン成分の他に、 α -オレフィン成分および/または式【Ⅰ】または【Ⅲ】で表される環状オレフィン以外の環状オレフィン成分を加えて付加重合させたランダム共重合体を本発明に係るマッキ用組成物に使用してもよい。

α -オレフィンとしては、直鎖状または分岐鎖状のものであって、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素原子数3～20の α -オレフィンを挙げることができる。これらの中では、炭素原子数3～15、特に3～10の α -オレフィンが好ましい。

また、ここでの他の環状オレフィン成分とは式【Ⅰ】および【Ⅲ】の環状オレフィン以外の化合物であって、不飽和多環式炭化水素化合物とし

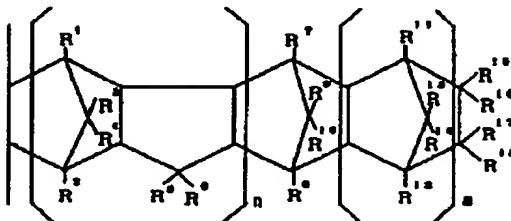
て認識される全ての化合物を包括する広い概念である。

より具体的には、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロヘキサン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、ステレン、 α -メチルステレン、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

さらに式〔1〕、あるいは式〔2〕で表される環状オレフィン以外の環状オレフィンとしては、上記例示した化合物の他、二重結合を分子内に二個以上有する化合物を使用することができる。さらに、このような化合物を用いた場合、付加重合反応に使用されなかった二重結合を残存させて置いても許いが、成形体の耐候性などを向上させることを目的としてこの二重結合に水素添加することもできる。

上記のような環状オレフィン付加重合体において、例えば式〔1〕で表される環状オレフィンの

少なくとも一部は、次式〔V〕で表される構造を形成して重合体を形成しているものと考えられる。



… [V]

ただし、上記式〔V〕において、 n および n ならびに $R^1 \sim R^{10}$ は、式〔1〕におけるこれらと同じ意味である。

このような環状オレフィン付加重合体は化学的に安定な構造であり、耐熱老化性に優れた重合体となる。

以上述べた(1) 環状オレフィン開環重合体およびその水素添加物および(2) 環状オレフィン付加重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度〔 η 〕が0.01~1.0 dl/gであり、特に

0.05~1.0 dl/g、さらには0.08~8 dl/gが好ましい。

そして、これらの環状オレフィン系重合体は、一般に非晶性または低結晶性であり、好ましくは非晶性である。一般にはX線による結晶化度が5%以下、その多くは0%、示差走査型熱量計(DSC)で融点が観察されないものが多い。

このような環状オレフィン系重合体の別の性質としてガラス転移温度Tgおよび軟化温度(TM A)が高いことが挙げられる。ガラス転移温度Tgが通常50~230℃、多くが70~210℃の範囲内に測定される。従って、直接成形材料に使用する場合は、軟化温度が通常60~240℃、多くが80~220℃の範囲内に測定されるものである。

また熱分解温度は、350~420℃、多くが370~400℃の範囲内にある。

機械的性質として曲げ弾性率が通常 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ kg/cm²の範囲内にあり、曲げ強度も通常300~1500 kg/cm²の範囲内にある。

またこの組成物の密度は、通常は0.86~1.10 g/cm³、その多くが0.88~1.08 g/cm³の範囲にある。また屈折率(ASTM D542により測定)は1.47~1.58、多くが1.48~1.56の範囲内である。

電気的性質として、ASTM D150により測定した誘電率(1KHZ)は1.5~3.0、多くは1.9~2.6、誘電正接は $9 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ 、多くは $3 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3}$ の範囲内にある。

[軟質重合体: [B] 成分]

この軟質重合体を配合することにより金属メッキ層との密着性が向上する。本発明において使用することができる軟質重合体としては、以下に述べる(i)~(v)の群から選ばれるゴム状成分が挙げられる。

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体(i)

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体は、エチレンと、前記環状オレ

フィン系重合体の説明の際に示した環状オレフィン(式【1】)、好ましくは式【2】で表される化合物)と、 α -オレフィン成分とからなる共重合体である。 α -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-アセン、1-ドデセン、1-トライセン、1-ヘキサセン、1-オクタセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~20の α -オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペントジエン等の環状オレフィンおよび/または環状ジエンも使用することができる。

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体(1)を調製するに際しては、エチレンは40~98モル%、好ましくは50~90モル%の範囲で用いられる。また、 α -オレフィンは2~50モル%の範囲の量で用いられ、環状オレフィンは2~20モル%、好ましくは2~15モル%の範囲の量で用いられる。

軟質重合体(1)は、前記【A】成分の環状オレ

フィン系重合体と相違して、ガラス転移温度(Tg)が0℃以下、好ましくは-10℃以下のもので、135℃のアカリ中で測定した極限粘度[η]が0.01~1.0 dl/g、好ましくは0.8~7 dl/gである。軟質重合体(1)はX線回折法により測定した結晶化度が0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲のものである。

この軟質重合体(1)は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報などにおいて、本出願人が提案した方法に従い適宜に条件を選択して製造することができる。

α -オレフィン系共重合体(1i)

軟質重合体として使用される α -オレフィン系共重合体(1i)は、少なくとも2種の α -オレフィンからなる、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。

具体的な例としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体およびプロピレン・ α -オレフィン共重合体を挙げることができる。

このエチレン・ α -オレフィン共重合体を調製するに際しては、通常は、炭素数3~20の α -オレフィンが使用される。具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-アセン等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。この内、特に炭素数4~10の α -オレフィンが好ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体におけるエチレンから誘導される繰り返し単位と α -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に40/60~95/5である。また、上記モル比は α -オレフィンがプロピレンである場合には40/60~90/10であることが好ましく、 α -オレフィンが炭素数4以上の α -オレフィンである場合には、50/50~95/5であることが好ましい。

プロピレン・ α -オレフィン共重合体を調製するに際しては、通常は炭素数4~20の α -オレフィンが使用される。具体的には、1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-アセン等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。この内、特に炭素数4~10の α -オレフィンが好ましい。

上記のようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体においては、プロピレンから誘導される繰り返し単位と α -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(プロピレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に50/50~95/5である。

α -オレフィン・ジエン系共重合体(1ii)

軟質重合体として使用される α -オレフィン・ジエン系共重合体(1ii)としては、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを挙げることができる。

これ等の共重合体ゴムを調製するに際しては、

通常は炭素数3～20のα-オレフィンが使用されたとえばプロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンあるいはこれ等の混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3～10のα-オレフィンが好ましい。但しプロピレン・α-オレフィン・ジエン共重合体の場合にはα-オレフィンとしては、炭素数4～20が使用される。

また、これ等の共重合体ゴムを構成するジエン成分は、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような環状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、シシクロヘンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、ならびに2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-

タジエン・ステレンプロック共重合体ゴム、ステレン・イソブレンプロック共重合体ゴム、ステレン・インブレン・ステレンプロック共重合体ゴム、水素添加ステレン・ブタジエン・ステレンプロック共重合体、水素添加ステレン・イソブレン・ステレンプロック共重合体ゴムおよびステレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム等を挙げることができる。

これ等の共重合体ゴムにおいて、芳香族ビニル炭化水素から誘導される繰り返し単位と共に共役ジエンから誘導される繰り返し単位とのモル比（芳香族ビニル炭化水素/共役ジエン）は、通常は10/90～70/30である。また、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

イソブチレンまたはイソブチレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体(v)

軟質重合体として使用されるイソブチレン系軟質重合体または共重合体(v)としては、具体的

5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等が挙げられる。

上記エチレン・α-オレフィン・ジエン共重合体ゴム中におけるエチレンから誘導される繰り返し単位とα-オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比（エチレン/α-オレフィン）は、α-オレフィンの種類によつても相違するが、通常は40/60～90/10である。

また、これ等共重合体ゴムにおけるジエン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は1～20モル%、好ましくは2～15モル%である。

芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体又はその水素化物(iv)

軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系化合物とのランダム共重合体、プロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体的な例としては、ステレン・ブタジエンプロック共重合体ゴム、ステレン・ブ

タジエン・ステレンプロック共重合体ゴム、ステレン・イソブレンプロック共重合体ゴム、ステレン・インブレン・ステレンプロック共重合体ゴム等が用いられる。

なお、軟質重合体である(iii)～(v)の共重合体の特性は、環状オレフィン系軟質重合体(i)の特性と同様であり、これら軟質重合体の135℃のデカルブン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.01～1.0dl/g、好ましくは0.08～7dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度(Tg)は、通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に、好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は0～10%、好ましくは0～7%、特に好ましくは0～5%の範囲内にある。

このようなゴム状成分([B]成分)は、[A]成分である環状オレフィン付加重合体100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは5～80重量部、特に好ましくは10～50重量部の範囲内の量で使用される。ここでゴム状成分([B]成分)は、単数で使用することもあるし、

二種類以上を組み合わせて使用することもできる。二種類以上のゴム状成分を組み合わせて使用する場合、本発明の樹脂組成物中における上記ゴム状成分の含有率は、ゴム状成分の合計の含有率である。

本発明の樹脂組成物中における軟質重合体【B】成分の含有率（合計量）を5～100重量部の範囲内にすることにより、この樹脂組成物から製造される成形体の表面に良好にメッキを施すことができるようになると共に、成形体が良好な衝撃強度、剛性、硬度を有するようになり、さらに樹脂の熱変形温度も良好な範囲内になる。すなわち、軟質重合体の含有率が5重量部を大きく下回ると、成形体の表面にメッキがのりにくくなり、また成形体の衝撃強度も低下する傾向がある。他方、軟質重合体の量が100重量部を大きく超えると、樹脂組成物の熱変形温度が低くなると共に、成形体の剛性および硬度が低下する傾向がある。

本発明の樹脂組成物は、上記のように環状オレフィン系重合体と軟質重合体とを含む組成物であ

るが、この組成物中には架橋構造が存在していてもよい。すなわち、環状オレフィン系重合体の【A】成分と軟質重合体の【B】成分とからなる本発明の組成物中に、有機過酸化物を用いて、架橋構造を形成してもよく、このようにして調製された架橋を有するポリマー（架橋ポリマー）を用いることにより、メッキ性、耐衝撃性、熱変形温度などの特性のバランスが特に優れた成形体を形成し得る組成物を得ることができる。

この場合に使用される有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（t-ブチルパーオキシ）オクタン等のパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキ

サン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン等のパーオキシエステル類等を挙げることができる。

上記有機過酸化物成分は、環状オレフィン付加重合体と軟質重合体成分との合計量100重量部に対して、通常は0.01～1重量部、好ましくは0.05～0.5重量部の範囲内で使用される。

上記のようにして架橋構造を形成するに際しては、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を配合することもできる。このラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を廃棄することにより架橋効率が高くなる。

ここで使用されるラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物の例としては、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタアクリル

酸ビニル等を挙げることができる。これらの化合物は環状オレフィン付加重合体と軟質重合体との合計量100重量部に対して、通常は1重量部以下、好ましくは0.1～0.5重量部の量で使用される。

【その他の添加物】

本発明に係るメッキ用組成物には無機フィラーを添加することができる。無機フィラーは、メッキ処理する際のエッチング工程で、エッチング液と反応あるいはエッチング液に溶解することによってエッチング液による成形体の表面状態を調整をより効率的なものにする。ここで使用することができる無機フィラーとしては、ウォラストナイト、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウム等を挙げることができる。フィラー成分の配合量は【A】成分と【B】成分との合計量100重量部に対して、通常は100重量部以下、好ましくは5～50重量部である。

本発明に係るメッキ用組成物には、この他に本発明の目的を損なわない範囲で耐熱安定剤、耐候

安定剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチブロック剤、防錆剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機あるいは無機の充填剤などを配合することができる。

たとえば、任意成分として配合される安定剤の例としては、ナトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルおよび2,2'-オキザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系環化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムおよび1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、並びに、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ベンタエリスリトールモノステアレート、ベンタエリスリトールジステアレートおよびベンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル等を挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて

適用でき、たとえば各成分を同時に混合することができる。

[成形体の調製]

本発明に係るメッキ用組成物を用いて種々の成形品を製造することができる。これ等の成形品の調製には、射出成形、押出成形、Tダイ成形、インフレーション成形、ブロー成形、回転成形、発泡成形、プレス成形、真空成形等のそれ自体公知な一般的な成形法を採用することができる。さらに、このようにして調製される成形品の形態に特に制限はなく、例えば、シートまたはフィルムを調製した場合には、これらの厚さは使用用途に合わせて適宜に決められる。

[メッキ層の金属の種類およびメッキ方法]

本発明に係るメッキ用組成物を用いて形成される成形品の表面に施されるメッキ層は、工業用、装飾用等を目的として使用できる金属の中から適宜選択される金属によって形成されている。例えば、このような金属の例としては、銅、ニッケル、銀、アルミニウムおよび金等を挙げることができ

配合してもよい。組み合わせて配合する場合、たとえばテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせ等を挙げることができる。

また、有機または無機の充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、環化チタン、環化マグネシウム、蛭石粉、蛭石パルーン、高活性炭酸マグネシウム、ドロマイド、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピース、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、テフロンバウダー、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等を挙げることができる。

本発明に係る環状オレフィン系重合体と他の成分との混合法としては、それ自体公知の方法が

る。

成形体の樹脂層表面に形成されるメッキ層の厚さは、成形品の目的によっても相違するが、通常、0.5~50μmの範囲にある。

成形体表面にメッキ層を形成するためのメッキ方法に特に制限はなく、メッキ品の用途などを考慮して、電導性ペイント法、化学メッキ法、蒸着法、気層法等の方法を採用することができる。例えば、化学メッキ法を採用することにより成形品の表面に金属を積層することができる。また、マグネット層は、単独の方法で形成される必要はなく、例えば無電解メッキ法と電解メッキ法を組み合わせて行うともできる。

[メッキ製品の用途]

以上のように作製されたメッキ製品には、自動車部品のフロントグリル、ホイルキャップ、ドアハンドル、ミラーハウジング等があり、家電OA機器等の装飾ハウジングおよび電磁波シールド用玩具等が挙げられるが、これに関するものではない。発明の効果

以上説明したように本発明に係るメッキ用組成物を用いることにより、この樹脂組成物を用いて鋼製された成形体の表面に、良好にメッキ層を形成することができる。そして、このメッキ物は耐熱性、耐熱老化性、耐彌品性、耐溶水性および耐衝撃性に優れ、しかも金属メッキ層の密着性が高いので、幅広い用途に使用することができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本発明における各種物性値の測定方法および評価方法を次に示した。

(1) 曲げ弾性率：温度23℃において、ASTM-D790の方法で測定する。

(2) 曲げ強度：温度23℃において、ASTM-D790の方法で測定する。

(3) アイソト荷重強度(ノッチ付)：温度23℃、0℃、-30℃において、ASTM-D256の方法で測定する。

応力で表す。

実施例1

[A] 成分としてエチレンと1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(以下FDMONと称する。)とのランダム共重合体(極限粘度[η]0.6 dl/g、Tg 122℃、MFR_{230°C} 1.5 g/min. および軟化温度(TMA)134℃; エチレン含量66 mol%)のペレット3.4 kgと、

[B] 成分として低結晶性α-オレフィン系共重合体(エチレン・プロピレンランダム共重合体; エチレン含量80 mol%、極限粘度[η]2.2 dl/g、Tg -54℃、MFR_{230°C} 0.7 g/min.)のペレット0.6 kgとを充分混合した後、二軸押出機(池貝鉄工所製PCM-45)によりシリング温度220℃で溶融ブレンドしペレーターにてペレット化した。

得られたペレットを用いて下記の条件で射出成形し物理測定用試験片を得た。

成形条件

(4) 落錘衝撃強度：温度23℃、0℃、-30℃において、ASTM-D3029の方法で測定する。

(5) 熱変形温度(HDT)：4.6 kg/cm²、18.6 kg/cm²荷重の条件において、ASTM-D648の方法で測定する。

(6) 溶融流れ指数(MFR TC)：所定の温度T℃においてASTM-D785の方法で測定する。

(7) メッキ性評価方法

(1) 基盤目試験

カッター刃を用いて、素地に到達する深さまでメッキ層に1.5 mm幅のクロスカットを入れる。スコッチャ#610のテープをクロスカット面に接着し、90°剥離試験を行う。その結果を基盤目100ヶ中の非剥離個数で表す。

(11) 付着力試験

カッター刃を用いて素地に到達する深さまで巾1mmの短冊状の切り込みを入れる。端部より180°剥離試験を行い、その結果を巾1cm当たりの

射出成形機 東芝機械製IS-50EP

シリング温度 250℃、金型温度80℃

射出圧力 一次/二次 = 1000/800kg/cm²
得られた試験片を以下の方法に従ってメッキした。

1 試験片を中性洗剤の水溶液に50℃で5分間浸漬し脱脂を行う。その後充分水洗する。

2 脱脂試験片を下記の化学腐食液に75℃で15分間浸漬しエッティングを行う。その後洗浄液で充分洗浄する。

化学腐食液組成

重クロム酸カリ 1.5 g

硫酸 100 cc

水 50 cc

3 エッティング試験片を下記のセンシタイザー液に振拌状態で室温で3分間浸漬し感光性化処理を行う。その後充分水洗する。

センシタイザー液組成

塩化第1錠 1.0 g

硫酸 40 cc

水 1000 cc

4 感受性処理試験片を下記のアクチベーター液に室温で1分間浸漬し活性化処理する。その後充分水洗する。

アクチベーター液

塩化パラジウム	1 g
塩酸	10 cc
水	1000 cc

5 活性化処理成形品に下記の化学鋼メッキ液を用いて、室温で10分間化学鋼メッキを行う。その後充分洗浄する。

化学鋼メッキ液組成

硫酸銅	15 g
ロッセル塩	120 g
水酸化ナトリウム	30 g
ホルマリン	30 cc
水	1000 cc

以上のように処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

実施例2

実施例1で得られたペレット1kgに対して日本

油脂機器バー・ヘキシン25BTMを1g、ジビニルベンゼンを3gの割合で添加し充分混合した。この混合物を二軸押出機によりシリング温度230℃で溶融下、反応を行いペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを用いて実施例1と同様な成形条件で試験片を作製およびメッキを施した。以上の様に処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

実施例3

[A] 成分としてエチレンとDMONとの付加共重合体（極限粘度[η]0.47 dl/g、Tg 137℃、MFR_{230°C} 3.5 g/min.および軟化温度(TMA) 148℃；エチレン含量62 mol %）のペレット3.4kgと、

[B] 成分として低結晶性-オレフィン系共重合体（エチレン・プロピレンランダム共重合体；エチレン含量80 mol %、極限粘度[η]2.2 dl/g、Tg -54℃、MFR_{230°C} 0.7 g/min.）のペレット0.6kgとを十分混合した後、二軸押出機（池貝鉄工製PCM-45）により

シリング温度220℃で溶融ブレンドしペレタイザーにてペレット化した。

得られたペレット1kgに対して日本油脂（株）製バー・ヘキシン25BTMを1g、ビニルベンゼンを3gの割合で添加し充分混合した。この混合物を二軸押出機によりシリング温度230℃で溶融下、反応を行いペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを用いて下記の条件で試験片を作製し、実施例1と同様なメッキを施した。以上の様に処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

成形条件

シリング温度250℃、金型温度90℃
射出圧力 一次／二次 = 1000 / 800 kg/cm ²
射出速度 中速

実施例4

実施例3において[A]成分として用いたエチレン・DMON付加共重合体に代え、エチレン含有量71 mol %、極限粘度[η]0.6 dl/g、Tg 98℃、MFR_{230°C} 2.0 g / 10 min.お

よび軟化温度(TMA) 115℃のエチレン・DMON付加共重合体のペレット4kgと、実施例3と同様な[B]成分のペレット1kgを用いた混合物を下記の成形条件で試験片に成形し、実施例1と同様なメッキを施した。以上に様に処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

成形条件

シリング温度250℃、金型温度70℃
射出圧力 一次／二次 = 1000 / 800 kg/cm ²
射出速度 中速

実施例5

実施例4で得られた樹脂のペレット2.8kg、水酸化マグネシウム（協和化学製 キスマ5A）1.5kg、デカブロモジフェニルエーテル（丸菱油化製 ノンネンDP-10F）0.5kg、三酸化アンチモン150g、テフロンパウダー（三井クロケミカル製 テフロン6J）50gを充分混合した後、二軸押出機で溶融ブレンドしペレタイザーにてペレット化した。実施例4の成形条件で試験片に成形し、エッティング条件を55℃、

10分間に変えた以外は実施例1と同様なメッキを施した。以上のように処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

なお、メッキ前の樹脂はUL-94 V-0(厚さ1/16インチ)の難燃性であった。

表 1.

項目	試験方法 ASTM	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
		引張強度 kgf/cm ²	23°C								
引張強度 kgf/cm ²	D190	9600	9100	41000	27000	41000	41000	41000	41000	41000	41000
引張強度 kgf/cm ²	D190	23°C	1100	1050	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	23°C	10	20	12	12	12	12	12	12	12
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	0°C	8	9	8	—	—	—	—	—	—
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	-30°C	1	6	7	—	—	—	—	—	—
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	23°C	70	50	50	50	50	50	50	50	50
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	0°C	70	60	60	60	60	60	60	60	60
アイソト 引張強度 kgf/cm ²	D250	-30°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60
引張 引張強度 kgf/cm ²	D102	23°C	260	300	200	200	200	200	200	200	200
引張 引張強度 kgf/cm ²	D102	0°C	270	260	190	190	190	190	190	190	190
引張 引張強度 kgf/cm ²	D102	-30°C	150	120	120	120	120	120	120	120	120
引張 引張強度 kgf/cm ²	D440	4.8 kg/cm ²	190	190	190	190	190	190	190	190	190
引張 引張強度 kgf/cm ²	D440	16.0 "	120	120	120	120	120	120	120	120	120
引張 引張強度 kgf/cm ²	D440	1.6	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
引張 引張強度 kgf/cm ²	D440	1.6	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

実施例 6 ~ 10

実施例 3において、以下に示すように [B] 成分の種類をえた以外は同様な操作で試験片にメッキを施した。結果を表 2 に示す。

エチレン・プロピレンランダム共重合体

(エチレン含有率: 80 モル %,

極限粘度 [η]: 2.4 dl/g,

Tg: -55°C) 実施例 6

エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体

(エチレン含有率: 67 モル %,

エチリデンノルボルネン含有率: 3 モル %,

極限粘度 [η]: 2.2 dl/g,

Tg: -45°C) 実施例 7

エチレン・プロピレン・DMONランダム共重合体

(エチレン含有率: 66 モル %,

DMON含有率: 3 モル %,

極限粘度 [η]: 2.5 dl/g,

Tg: -35°C) 実施例 8

ステレン・イソブレン・ステレンプロック共重合体の水素添加物

(ステレン配合量: 30 重量 %,

極限粘度 [η]: 0.65 dl/g,

Tg: -58°C, 90°C) 実施例 9

ステレン・ブタジエンランダム共重合体

(ステレン配合量: 30 重量 %,

極限粘度 [η]: 1.5 dl/g,

Tg: -57°C) 実施例 10

表 2

項目	試験方法 ASTM	試験条件	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
引張強性 kg/cm ²	D790	23°C	29000	30000	31000	20000	20000
引張強度 kg/cm ²	D790	23°C	820	880	890	830	860
アイソト 剛性強度 ノット付 kg/cm ²	D250	23°C	22	19	18	16	19
熱変形 温度 °C	D640	18.6 kg/cm ²	130	130	130	130	130
引張り 試験 付着力 kg/cm ²	上述		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	上述		1.1	1.1	0.9	1.2	1.1

比較例 1

実施例 1 で用いたエチレン系共重合体の [A] 成分のみを用いて射出成形品を作製し、実施例 1 と同様な操作方法でメッキを行った。しかし、成形品にはメッキができなかった。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎